



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09073184 A**(43) Date of publication of application: **18.03.97**

(51) Int. Cl.

**G03G 7/00****D21H 27/00****G03G 5/14**(21) Application number: **07229005**(71) Applicant: **FUJI XEROX CO LTD**(22) Date of filing: **06.09.95**(72) Inventor: **ASAKA KAZUO****(54) TREATMENT TO GIVE CONDUCTIVITY TO ELECTROPHOTOGRAPHIC TRANSFER MATERIAL**

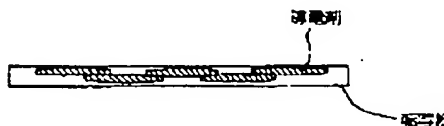
surface electric resistance characteristics excellent in stability which vary within a specified range of surface electric resistance against wide environmental changes from low humidity to high humidity.

**(57) Abstract:**

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To suppress environmental dependence, especially moisture dependence and to maintain conductivity which varies within a specified range of surface electric resistance under a wide environmental conditions from low temp. and low humidity to high temp. and high humidity by using a metallic oxide having conductivity as a conducting agent and compounding the conducting agent into a transfer material.

**SOLUTION:** A metallic oxide in a form of fibers, acicular rutile structure, whiskers or scales having conductivity is used as a conducting agent and is compounded into a transfer material. Particles of the conducting agent used has the major axis and minor axis in 1 to 30 $\mu$ m range and 0.1 to 3 $\mu$ m range, respectively, and has 2 to 300 aspect ratio (major axis/minor axis), preferably 2 to 200, and more preferably 2 to 100. Moreover, a metallic oxide to which conductivity is given by doping with metallic ions having +1 difference in the valence from the metallic ion which constitutes the metallic oxide is used. Thereby, the obt'd. transfer material has



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-73184

(43)公開日 平成9年(1997)3月18日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 7/00	1 0 1		G 0 3 G 7/00	1 0 1 Q
D 2 1 H 27/00			5/14	1 0 2 B
G 0 3 G 5/14	1 0 2		D 2 1 H 5/00	D

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平7-229005

(22)出願日 平成7年(1995)9月6日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72)発明者 浅香 一夫

神奈川県海老名市本郷2274番地 富士ゼロックス株式会社内

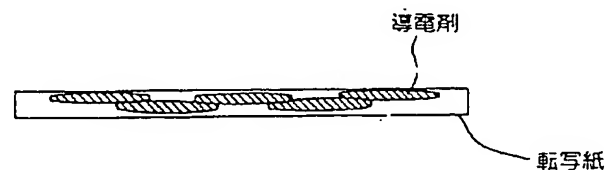
(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 電子写真用転写材の導電処理方法

(57)【要約】

【課題】 導電剤をパルプへの配合又は用紙表面への塗工により、電子写真法用転写材を導電処理する方法において、導電性付与を確実にすることができ、従来問題となっていた環境依存性、特に湿度依存性を大幅に低減し、低温低湿から高温高湿に亘る広範囲の環境下において、常に一定の表面固有抵抗値範囲内で推移する導電性を保持する電子写真用転写材の導電処理方法を提供しようとするものである。

【解決手段】 電子写真法用転写材の導電処理方法において、繊維状、針状ルチル、ウィスカー状又は鱗片状の導電性金属酸化物からなる導電剤か、前記形状を有する担体の表面に導電性金属酸化物を被覆してなる導電剤を、転写材に配合することにより、電子写真用転写材を導電処理する方法である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維状、針状ルチル、ウィスカ状又は鱗片状を有し、導電性を有する金属酸化物を導電剤として、転写材に配合することを特徴とする電子写真用転写材の導電処理方法。

【請求項2】 前記金属酸化物を構成する金属イオンに対し、原子価が±1だけ異なる金属イオンのドーピングにより導電性を付与した前記金属酸化物を導電剤として配合することを特徴とする請求項1記載の電子写真用転写材の導電処理方法。

【請求項3】 前記金属酸化物が周期律表上での第IIIA族、第IVA族、第IVB族、第VA族、第VIA族、第VIIA族、第VIII族、第IB族及び第IIB族に属する金属のいずれか1種以上の酸化物であり、前記金属酸化物を構成する金属イオンに対して原子価が±1だけ異なる金属イオンのドーピングにより導電性を付与された前記金属酸化物を、導電剤として配合することを特徴とする請求項2記載の電子写真用転写材の導電処理方法。

【請求項4】 前記金属酸化物として、Sbドーブの $\text{SnO}_2$ 、Sbドーブの $\text{TiO}_2$ 、Alドーブの $\text{ZnO}$ 、Gaドーブの $\text{ZnO}$ 、Fドーブの $\text{SnO}_2$ 、Liドーブの $\text{NiO}$ 及びSnドーブの $\text{In}_2\text{O}_3$ の1種以上を使用することを特徴とする請求項3記載の電子写真用転写材の導電処理方法。

【請求項5】 繊維状、針状ルチル、ウィスカ状又は鱗片状の担体表面に対し、導電性を有する金属酸化物を被覆してなる導電剤を配合することを特徴とする電子写真用転写材の導電処理方法。

【請求項6】 前記金属酸化物を構成する金属イオンに対し、原子価が±1だけ異なる金属イオンのドーピングにより導電性を付与した金属酸化物を使用することを特徴とする請求項5記載の電子写真用転写材の導電処理方法。

【請求項7】 前記担体として、酸化亜鉛、酸化チタン、硫酸バリウム、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム及び硫酸マグネシウムのいずれか1種以上を使用することを特徴とする請求項5又は6記載の電子写真用転写材の導電処理方法。

【請求項8】 前記導電性金属酸化物として、Sbドーブの $\text{SnO}_2$ 、Sbドーブの $\text{TiO}_2$ 、Alドーブの $\text{ZnO}$ 、Gaドーブの $\text{ZnO}$ 、Fドーブの $\text{SnO}_2$ 、Liドーブの $\text{NiO}$ 及びSnドーブの $\text{In}_2\text{O}_3$ のいずれか1種を使用することを特徴とする請求項6又は7記載の電子写真用転写材の導電処理方法。

【請求項9】 電子写真用転写紙の導電処理方法において、①請求項1～8のいずれか1項に記載の導電剤を、水及び顔料分散剤と共に配合して水分散液を調整する工程、②前記水分散液を、広葉樹晒クラフトパルプ、内添サイズ剤及び表面サイズ剤と共に配合して紙料を調整する工程、及び、③前記紙料を用い、長網抄紙機により抄

造する工程を経ることを特徴とする電子写真用転写紙の導電処理方法。

【請求項10】 電子写真用転写紙の導電処理方法において、①広葉樹晒クラフトパルプ、内添サイズ剤及び表面サイズ剤と共に配合して紙料を調整する工程、②前記紙料を用い、長網抄紙機により抄造する工程、及び、③請求項1～8のいずれか1項に記載の導電剤を水及び顔料分散剤と共に配合し、調整した水分散液を、前工程で抄造された用紙表面に塗工する工程を経ることを特徴とする電子写真用転写紙の導電処理方法。

【請求項11】 請求項1～11のいずれか1項に記載の電子写真用転写材の導電処理方法において、 $10^\circ\text{C}$ 、 $20\%\text{RH}$ の低温低湿から $30^\circ\text{C}$ 、 $90\%\text{RH}$ の高温高湿の環境下における転写紙の表面固有抵抗値( $\text{JIS-K-6911}$ )を $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{12} \Omega/\square$ の領域に調整することを特徴とする電子写真用転写材の導電処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、電子写真法に用いる転写材、特に低温低湿から高温高湿のあらゆる環境下においても常に安定したトナー転写性と帯電電荷による重送・紙詰まり等の少ない走行安定性を有する転写材を得るための、電子写真用転写材の導電処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子写真法の普及と急速なカラー化の進展に伴って、高信頼性と共に高速・高画質がますます要求されるようになった。しかし、従来の転写紙は、価格の安さと取り扱い易さの面から、Na、K、Mg、Ca等のアルカリ金属、アルカリ土類金属の無機塩である炭酸カリウム( $\text{KHCO}_2$ )、シュウ酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )、及びNaCl、KCl、 $\text{MgCl}_2$ や $\text{CaCl}_2$ 等の塩化物、第4級アンモニウム塩型カチオン性界面活性剤やスルホン酸ソーダ塩( $-\text{SO}_3\text{Na}$ )を中心としたアニオン性界面活性剤、その他ポリスチレンスルホン酸ナトリウムやポリアクリル酸ナトリウム等のアニオン性高分子電解質、及びポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリジメチルアリルアンモニウムクロライド、スチレンアクリル酸トリエチルアンモニウムクロライド等のカチオン性高分子電解質が導電剤として広く利用されてきた。

【0003】これらを導電剤として使用した場合、いずれも空気中の水分を吸って解離し、高いイオン伝導性を発現するため、高湿環境では吸湿により、導電効果が増幅されて抵抗値を大きく低下させるのに対し、低湿環境では一部脱湿もあり、効果が疎外され、抵抗値が増大するという、導電性コントロール面の問題がある。上記導電処理用材料の多くはいずれも「イオン拡散性」の活発なアルカリ金属( $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \dots$ )塩、アルカリ

金属塩に比べるとイオン拡散性が弱いために、イオン伝導性は低くなるが、アルカリ土類金属 ( $\text{Be} > \text{Mg} > \text{Ca} \cdots$ ) 塩が中心に利用されており、共にイオン伝導性を発現するために、環境変動の影響を大きく受ける。

【0004】その結果、高湿環境下では転写不良、低湿環境下ではトナー飛散現象、帯電電荷による重送・紙詰まり、残留電荷により転写・定着後の転写紙が複写機から排出された後、静電気吸着等のトラブルの原因となる。そこで、安定したトナー転写性と転写紙の走行性を得るために、電気特性の環境変動の改善に関連する導電10処理方法がいくつか提案されている。しかし、そのいずれも上記の問題を十分に解消するものではない。

【0005】例えば、高温高湿又は低温低湿環境での優れたトナー転写性の確保とトナー飛散性の防止を狙って、膨張又は膨潤型合成雲母粒子（ヘクトライト/テニオライト）を導電剤として配合した転写紙が提案されている（特開平5-53363号公報、特開平1-57267号公報参照）。特開平5-53363号公報では、ヘクトライトを配合することにより、低温低湿（10℃、20%RH）から高温高湿（35℃、70%RH）20までの環境変化に対して  $1 \times 10^9 \sim 9.9 \times 10^{13} \Omega/\square$  の範囲の表面電気抵抗値を得たと報告されている。

【0006】また、特開平1-57267号公報では、テニオライト及び上記の高分子電解質（カチオン性第4級アンモニウム塩、アニオン性ナトリウム塩、アニオン性アンモニウム塩等）を配合することにより、低湿（20℃、10%RH）から高湿（20℃、85%RH）までの環境変化に対して  $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{13} \Omega/\square$  の範囲の表面電気抵抗値を得たと報告されている。しかし、転写紙の表面電気抵抗は、 $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{12} \Omega/\square$  の範囲内にあることが好ましいが、上記事例はいずれもこの範囲内に抑えることができず、十分な満足が得られるものではなかった。

【0007】一方、上記の膨張又は膨潤型合成雲母粒子（ヘクトライト/テニオライト）は従来型の導電処理用材料に比べ、イオン伝導性は低いものの、いずれもアルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる混合イオン（ $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ）を含有しているため、高湿環境下での抵抗値低下の過剰傾向は回避できず（ $4 \times 10^8 \Omega/\square$  以下）、また、導電性がないために低湿環境下での導電性制御が極めて難しい。その結果、導電性未処理品と同等程度の表面電気抵抗（ $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14} \Omega/\square$ ）しか期待できず、導電性を制御して  $1 \times 10^{13} \Omega/\square$  以下の領域内に設定することは極めて困難な課題であると言える。

【0008】また、高転写性を有し、優れた耐環境性、搬送性、定着性、筆記性及び絶縁性を確保することを狙って、転写紙の表面又は内部にシリコン樹脂又はアクリル系重合体の粒子を配合することが提案されている（特開平2-37362号公報、特開平2-37361号公50

報参照）。特開平2-37362号公報には、真球状のシリコン樹脂微粒子を転写紙の表面又は内部に分散させ、シリコン樹脂の絶縁性と粒子の滑性を活用して転写紙自体の絶縁性を維持し、摩擦係数の低減と紙間の密着防止を高めることにより、トナーの転写性を高め、給紙時の紙の分離を良好にして給紙不良を防止することが報告されている。なお、20℃、60%RHでの表面電気抵抗値に対し、35℃、80%RHでの表面電気抵抗値の変動量が±15%以下程度に低減できると報告されている。

【0009】しかし、環境変化に対する表面電気抵抗の特性変化について具体的な報告はなく、上記のように、絶縁性を高めることにより高温高湿環境下での表面電気抵抗値の低下を抑制でき、トナーの高転写性が確保されるが、シリコン樹脂自体には物理特性として絶縁性のみで、導電性がないため、導電性制御は極めて困難であり、低温・低湿環境下での表面電気抵抗値上昇を抑制することは期待できない。その結果、使用環境も狭められ、電子写真用転写紙として十分な満足は得られない。

【0010】また、特開平2-37361号公報では、アクリル系重合体粒子を表面又は内部に分散して抄造することにより、アクリル系重合体粒子が高密度で転写紙に充填され、良好な絶縁性が付与されると共に適度に粒子の表面露出部分ができるため、転写紙同志の粘着性が減少し、かつトナー定着性の向上が図られると報告されている。なお、20℃、60%RHでの表面電気抵抗値に対して35℃、85%RHでの表面電気抵抗値の変動量が±15%以内に低減できると報告されている。

【0011】しかし、上記技術は、絶縁性、定着性及び筆記性を良好にし、かつ転写紙同志のブロッキングを防止するために、重合体のガラス転移点（ $T_g$ ）が120～130℃の間にあり、粒径が0.1～2.0 $\mu\text{m}$ φで原紙重量当たりの粒子添加量が5～20%の重合体粒子を使用しているが、アクリル系樹脂がイオン伝導体に属するため、高イオン伝導性を得るためには低 $T_g$ のポリマーを選択する必要がある。しかし、 $T_g$ が低くなるに伴い、粘着性が増大してブロッキングが発生し易くなる。そこで、高 $T_g$ のポリマーを選択することになるが、絶縁性付与により高温環境下での抵抗値低下は抑制され、その主目的は解決されるが、重合体自体に導電性がないため、転写紙としての導電性制御は極めて困難なことであり、低湿環境下での抵抗値上昇を抑制できず、電子写真用転写紙として十分に満足の得られるものではない。なお、20℃、60%RH及び35℃、85%RHでの表面電気抵抗値がそれぞれ  $8 \times 10^{11} \sim 9 \times 10^{11} \Omega/\square$  と、 $6.7 \times 10^{11} \sim 7.0 \times 10^{11} \Omega/\square$  と開示されているが、低温・低湿（10℃/20%RH）環境に対する表面電気抵抗値については開示されていない。

【0012】また、中湿から高湿の環境下で良好なトナ

一転写性と、用紙の白色度や色相の経時変化が少なく長期に亘りコントラストの高い記録を確保することを目的として、ソープレスアクリルエマルジョン樹脂単独、又はこれに他の水溶性樹脂、顔料を添加した塗料等を塗工又は含浸させることが提案されている（特開平3-242654号公報）。ここでは、主たる技術課題が20℃、65%RHの中湿度雰囲気から30℃、85%RHの高湿度雰囲気におけるトナー転写性にある。（非架橋型の）ソープレスアクリルエマルジョンは、界面活性剤の使用量が全モノマー重量の5%以下と少ないもの、又10は、ポリビニルアルコールやアクリル酸エステルとアクリル酸、アクリルアミドやメチロールアクリルアミドとの水溶性共重合体で保護コロイドを形成して合成されたものが使用されるため、界面活性に基づく吸湿性や吸水性が少なく、電気抵抗率が高く、耐水性も良好であると記載されている。

【0013】しかし、界面活性に基づく吸湿性や吸水性が少ないことから、改善対象である20℃、65%RHの中湿から30℃、85%RHの高湿に至る環境変化に対する表面電気抵抗率の低下については一定の抑制効果20は期待できるものの、20℃、65%RHの中湿から10℃、20%RHの低湿に至る環境変化に対しては低イオン伝導性であり、その他に導電性を発揮する要素もないため、表面電気抵抗率の上昇を抑制することはできない。このため、帯電電荷による上記のトラブル発生を回避することは極めて困難であり、電子写真用転写紙としてはその使用環境が限定されるので十分に満足の得られるものではない。なお、20℃、65%RHの中湿における表面電気抵抗率は、 $8.8 \times 10^{10} \sim 1.3 \times 10^{11} \Omega/\square$ と開示されているが、高温高湿（30℃、85%RH）及び低温低湿（10℃、20%RH）の表面電気抵抗率については開示されていない。

【0014】また、特に低湿から高湿環境下まで充分な画像濃度が得られる導電性磁性トナー用転写シートの提供を目的とする、導電性酸化チタンを応用した事例が提案されている（特開平4-328571号公報、特開平4-299356号公報参照）。特開平4-328571号公報では、Sbドーブ $\text{SnO}_2$ を被覆して導電性を付与した酸化チタン（ $\text{SnO}_2$ （Sb）/ $\text{TiO}_2$ ）を抄紙時に抄き込む形で得るか、紙支持体等に導電性酸化40チタン含有液を片面若しくは両面に塗布し（塗布にはサイズプレス等で含浸することも含まれる）、導電性酸化チタン含有層を形成することにより、表面電気抵抗値が $10^5 \sim 10^9 \Omega$ 程度の導電性支持体を得たと報告されている。

【0015】導電性付与酸化チタンとバインダーの配合割合は、該酸化チタン100重量部に対し、バインダー（澱粉、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、カチオン性及びアニオン性高分子電解質）を10～80重量部程度添加して導電性ポリマー液を調整50

し、該導電性ポリマー液を1～20重量%程度抄き込むか、 $0.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 程度塗布することが報告されている。なお、20℃、65%RHでの表面電気抵抗値が $10^{10} \sim 10^{15} \Omega$ にあるトナー受像層の顔料としては、（導電性のない）酸化チタン、（導電性のない）酸化亜鉛、シリカ、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、カオリン、クレーやこれらの顔料を表面処理して絶縁性を高めた顔料などが使用されている。

【0016】一方、特開平4-299356号公報では、支持体を導電処理する導電性物質のひとつとして、酸化亜鉛、酸化スズ等に不純物を混入した金属酸化物半導体粉末を使用することが提案されているが、具体的な使用例やその結果は何ら報告されていない。既述の通り、あらゆる環境下に対して $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{12} \Omega/\square$ の表面電気抵抗を有することが最も好ましいとされる電子写真用転写紙に対し、上記導電処理技術は上限を外れる場合があるため、そのまま適応することはできない。

【0017】本発明者の検討によれば、所要抵抗値を別にして仮に適応を試みたとしても以下に述べる問題点がある。例えば、酸化スズ（ $\text{SnO}_2$ ）にSbをドーピングして不純物化合物半導体化した金属酸化物を、導電性を有しない $\text{TiO}_2$ 粉体表面に被覆して導電性が付与された導電性酸化チタン $\text{SnO}_2$ （Sb）/ $\text{TiO}_2$ において、その主要特性が粒径 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の球状粒子で、比抵抗 $2 \sim 30 \Omega \cdot \text{cm}$ 、真比重 $4.5 \sim 4.6$ の場合、導電処理において粒子分散性が悪く、折角分散した粒子も微粒径で比重が高いために沈降・沈殿が速く、抄造工程において転写紙に導電剤として必要量を固定することが困難である。それ故、上記の条件設定で種々の微妙な調整を行うことができず、目標とする抵抗値を得ることは不可能である。目標とする抵抗値を得るために配合量を増加すると、ドーパントであるアンチモン（Sb）の量も増加して、二次障害の「着色」が発生し、白色度が要求される電子写真用転写紙として充分な満足は得られない。

【0018】また、電子写真用転写紙の表面電気抵抗を制御するために、導電剤の1つとして、（電子伝導性）導電性金属酸化物を配合することが提案されている（特開平6-202371号公報など）。ここでは、転写紙含有水分と表面電気抵抗の関係において、用紙含有水分4～6%で $5 \times 10^{13} \Omega$ 以下、20℃/85%RH環境下の調湿で $1 \times 10^8 \Omega$ 以上となるように抵抗調整する目的で用いる導電剤として、上記の界面活性剤や高分子電解質などのイオン導電体と共に $\text{ZnO}$ （Al）、 $\text{SnO}_2$ （Sb）等の不純物化合物半導体化した電子伝導性物質を例示している。しかし、具体的な実施報告はなされていない。

【0019】しかし、これらの電子伝導性物質も、本発明者の検討によれば、比重の高い粉末（3.5～5.0

程度)のため、沈降・沈殿が速く、パルプと共に抄造することは極めて困難である。しかも、粒子径が細くなればなる程、紙繊維間から抜け易くなるばかりでなく、抄紙時のメッシュの網目からも抜け易くなり、歩留り(対紙料含有量/対パルプ配合量)が著しく低下する。

【0020】ところで、帯電防止剤で「導電処理」を施すために、「導電性」のある材料を使い、転写紙に導電性を付与して材料の持つ導電性を発現させることが基本的な条件となる。しかし、従来技術が帯電防止策として、イオン伝導体を主たる導電物質として使用している10にも拘わらず、①絶縁性を高め、②イオン伝導性の低い材料を選定しているため、導電性を制御することができず、単に絶縁性又は低イオン伝導性の材料使用によるイオン伝導性要素の軽減を図るに止まっている。それ故、湿度上昇に伴って変化する吸湿・吸水特性をコントロールするための防湿処理とでも呼ぶべき方法となっていた。吸湿・吸水に依り発現する「導電性」に対し、防湿処理を施すことは反導電処理を施すことになり、中湿から低湿側でのイオン伝導性による導電性に対し、その発現性をより減速することになり、抵抗値増大を増幅させ20るばかりで逆効果である。その結果、低湿環境下での表面電気抵抗の増大を引き起こすなど、各種静電気トラブル発生の防止には有効でない。

#### 【0021】

【発明が解決しようとする課題】このように、使用環境条件を中湿から高湿側と云った制限を設けることは、利用者に使用環境及び保存環境までも強制することになり、電子写真用転写材としてあまりにも内容不十分なものである。本発明者の検討によれば、上記の「イオン伝導体」を導電物質に利用することを基本にした従来の導30電処理方法ではその使用又は保存環境条件の制限を取り払うことは極めて困難な問題である。

【0022】そこで、本発明は、上記の問題を解消し、パルプへの抄造や用紙表面への塗布により、電子写真用転写材への導電性付与を確実にすることができ、環境依存性、特に湿度依存性を抑制し、低温低湿から高温高湿に亘る広範囲な環境条件下で常に一定の表面電気抵抗範囲内で推移する導電性を保持する電子写真用転写材の導電処理方法を提供しようとするものである。

#### 【0023】

【課題を解決するための手段】本発明者は、導電処理に関与する重要な制御因子としての「電子伝導体」を導電物質に適用することに注力し、鋭意研究を重ねた結果、電子伝導性材料の中で遷移金属を含む化合物でp型半導体(金属不足型)又はn型半導体(金属過剰型)の特性を示す価電子制御型半導体の1つである金属酸化物、即ち、金属酸化物を構成する金属イオンの代わりに、原子価が±1だけ異なる金属イオンをドーピングすることにより、導電性を付与された金属酸化物自体か、導電性を付与された金属酸化物を担体表面に被覆したものを導電50

剤とし、他の添加剤と共に添加して抄造するか、抄造された用紙表面に該導電剤を含有する分散液を塗工することにより、これまで決して実現できなかった、環境安定性に優れた表面電気抵抗特性を有する電子写真用転写材の導電処理方法の提供を可能にした。

【0024】特に、本発明に係る導電剤は、導電性金属酸化物自体の形状か、導電性金属酸化物を被覆する担体の形状が、繊維状、針状ルチル、ウィスカー状又は鱗片状であって、高アスペクト比(長軸/短軸)の結晶構造であるため、用紙の抄造時、塗工時、その後の使用時に、導電剤の沈殿、沈降、剥離などが抑制され、固定化率を高くすることができ、その結果、電気特性の変動を防止でき、上記の目的に沿った導電性の制御を極めて容易にした。

【0025】その結果、本発明にかかる転写紙材は、低温低湿(10℃/20%RH)から高温高湿(30℃/85%RH)までの広範囲な環境下で、特に湿度変動においても表面電気抵抗値の変動が少なく、常に一定の表面電気抵抗率の範囲、即ち $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{12} \Omega/\square$ 範囲内での推移可能な特性を有するため、優れたトナー転写性、重送・紙詰まりやミスフィード等の少ない用紙走行性、良好な静電気除去性を備えた電子写真用転写材の導電処理方法を提供できるようになった。

【0026】さらに、本発明は、白色度、不透明度等の用紙特性を損なうことの少ない、電子写真用複写機を使用して高鮮明なトナー画像の得られる電子写真用転写材の導電処理方法の提供を可能にした。なお、本発明において、白色度は70%以上、好ましくは75%以上が良く、不透明度は75%以上、好ましくは80%以上が良いとした。なお、白色度及び不透明度は、東洋精機(株)製デジタルハンター比色計を使用し、JIS-P-8123、及び、JIS-P-8138に準じて測定した。

【0027】本発明の電子写真用転写材の導電処理方法は、導電性金属酸化物を含有する導電剤を、澱粉やサイズ剤と共にパルプ液に配合して抄造するか、前記導電剤を水溶性ポリマーに分散させたポリマー液を、用紙の表面に塗工することによって実現することができる。

【0028】以下、本発明の構成について説明する。

40 (1) 繊維状、針状ルチル型、ウィスカー状又は鱗片状を有し、導電性を有する金属酸化物を導電剤として、転写材に配合することを特徴とする電子写真用転写材の導電処理方法。

【0029】(2) 前記導電剤は、長軸及び短軸が各々1~30 $\mu\text{m}$ と0.1~3 $\mu\text{m}$ の範囲にあり、アスペクト比(長軸/短軸)が2~300、好ましくは2~200、より好ましくは2~100の範囲のものをを使用することを特徴とする上記(1)記載の電子写真用転写材の導電処理方法。

【0030】(3) 前記金属酸化物を構成する金属イオン

に対し、原子価が±1だけ異なる金属イオンをドーピングして、導電性を付与した前記金属酸化物を導電剤として配合することを特徴とする上記(1)又は(2)記載の電子写真用転写材の導電処理方法。

【0031】(4) 前記金属酸化物が周期律表上での第IIA族、第IVA族、第IVB族、第VA族、第VIA族、第VIIA族、第VIII族、第IB族及び第IIB族に属する金属のいずれか1種以上の酸化物であり、前記金属酸化物を構成する金属イオンに対して原子価が±1だけ異なる金属イオンをドーピングして導電性を付与された前記金属酸化物を、導電剤として配合することを特徴とする上記(3)記載の電子写真用転写材の導電処理方法。

【0032】(5) 前記金属酸化物として、Sbドーブの $\text{SnO}_2$ 、Sbドーブの $\text{TiO}_2$ 、Alドーブの $\text{ZnO}$ 、Gaドーブの $\text{ZnO}$ 、Fドーブの $\text{SnO}_2$ 、Liドーブの $\text{NiO}$ 及びSnドーブの $\text{In}_2\text{O}_3$ の1種以上を使用することを特徴とする上記(4)記載の電子写真用転写材の導電処理方法。

【0033】(6) 繊維状、針状ルチル型、ウィスカ状又は鱗片状の担体表面に対し、導電性を有する金属酸化物を被覆してなる導電剤を配合することを特徴とする電子写真用転写材の導電処理方法。

【0034】(7) 前記金属酸化物を構成する金属イオンに対し、原子価が±1だけ異なる金属イオンをドーピングして導電性を付与した金属酸化物を使用することを特徴とする上記(6)記載の電子写真用転写材の導電処理方法。

【0035】(8) 前記担体として、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、硫酸バリウム( $\text{BaSO}_4$ )、チタン酸カリウム( $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ )、ホウ酸アルミニウム( $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ )及び硫酸マグネシウム( $\text{MgSO}_4$ )のいずれか1種以上を使用することを特徴とする上記(6)又は(7)記載の電子写真用転写材の導電処理方法。

【0036】(9) 前記導電性金属酸化物として、Sbドーブの $\text{SnO}_2$ 、Sbドーブの $\text{TiO}_2$ 、Alドーブの $\text{ZnO}$ 、Gaドーブの $\text{ZnO}$ 、Fドーブの $\text{SnO}_2$ 、Liドーブの $\text{NiO}$ 、Snドーブの $\text{In}_2\text{O}_3$ のいずれか1種を使用することを特徴とする上記(7)又は(8)記載の電子写真用転写材の導電処理方法。

【0037】(10) 電子写真用転写紙の導電処理方法において、①上記(1)～(9)のいずれか1つに記載の導電剤を、水及び顔料分散剤と共に配合して水分散液を調整する工程、②前記水分散液を、広葉樹晒クラフトパルプ、内添サイズ剤及び表面サイズ剤と共に配合して紙料を調整する工程、及び、③前記紙料を用い、長網抄紙機により抄造する工程を経ることを特徴とする電子写真用転写紙の導電処理方法。

【0038】(11) 電子写真用転写紙の導電処理方法において、①広葉樹晒クラフトパルプ、内添サイズ剤及び表

面サイズ剤と共に配合して紙料を調整する工程、②前記紙料を用い、長網抄紙機により抄造する工程、及び、③上記(1)～(9)のいずれか1つに記載の導電剤を水及び顔料分散剤と共に配合し、調整した水分散液を、前工程で抄造された用紙表面に塗工する工程を経ることを特徴とする電子写真用転写紙の導電処理方法。

【0039】(12) 上記(1)～(11)のいずれか1つに記載の電子写真用転写材の導電処理方法において、 $10^\circ\text{C}$ 、 $20\% \text{RH}$ の低温低湿から $30^\circ\text{C}$ 、 $90\% \text{RH}$ の高温高湿の環境下における転写紙の表面固有抵抗値( $\text{JIS-K-6911}$ )を $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{12} \Omega / \square$ の領域に調整することを特徴とする電子写真用転写材の導電処理方法。

【0040】

【発明の実施の形態】本発明は、金属酸化物に不純物をドーピングして半導性が付与された金属酸化物の微粒子を、p型半導性又はn型半導性を示す価電子制御型半導体の導電剤として使用し、パルプ及びサイズ剤などとともに抄造するか、用紙表面に前記導電剤の水溶性ポリマー液を塗工することにより、抄紙された紙層内又は紙表面上に上記微粒子同士の接触による導電パスを形成させるものである。即ち、形成された導電パスを介して、導電効果が発現するために湿度依存性はなく、常に安定した導電特性を得ることができる。その結果、表面電気抵抗の環境特性に対して、導電性金属酸化物の微粒子により導電処理することで低湿から高湿に亘る広範囲な環境変化に対しても一定の表面電気抵抗領域内での推移を補償し、トナー転写性及び走行安定性に優れる電子写真用転写材の導電処理方法の提供を可能にした。

【0041】ところで、用紙の白色度を改善するために、従来から酸化チタンや酸化アルミが添加されているように、導電剤を用紙に適応するときにも「金属酸化物」を使用することが好ましい。しかし、金属酸化物の電気伝導性は、電子伝導性を示すものとイオン伝導性を示すものがあり、一般にひとつの原子価が極めて安定な典型元素Be、Mg、Ca、Al、Si、In、Ga等の化合物からなる酸化物でBeO、MgO、CaO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、SiO、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 等はバンドギャップが大きく、また不定化性に基づく不純物準位が導入され難いために絶縁体である。また、遷移金属は金属酸化物を形成するときに、d電子を持たない酸化物、例えば $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_3$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ 等は絶縁体である。それ故、d電子を有する遷移金属酸化物が好ましい。また、金属酸化物の半導体的性質が真性ではなく、不定化性に基づく外因性のものが多いため、その導電性の制御は容易であり、用紙に必要な白色度を低下させない利点も兼ね備えているので、遷移金属酸化物であることが好ましい。

【0042】また、多くの金属酸化物は還元又は酸化し

て、その組成を化学当量組成からずらせることで半導体となるが、そのズレをコントロールすることは困難であり、必要とする導電率 ( $\sigma$ ) に制御することが難しい。そのため金属酸化物の構成金属イオンの代わりに、原子価が±1だけ異なる金属イオンを不純物としてドーピングすることで導電率の制御性及び安定性を改善できる価電子制御型半導体が適している。還元により導電性が向上する金属酸化物としては、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ThO}_2$ 、 $\text{PbCrO}_4$  等、また、酸化により導電性が向上する金属酸化物としては、 $\text{NiO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  等を上げることができる。さらにその制御性及び安定性をより確実にするために不純物として構成金属イオンと原子価が±1だけ異なる金属イオンをドーピングすることによって「導電性金属酸化物」が得られる。

【0043】 こうして得られた導電性金属酸化物の粉体を導電剤として、パルプ、澱粉やサイズ剤として共に配合し抄造することにより、これまで決して解決し得なかった低湿から高湿に亘る広範囲な環境変化に対し、一定の表面電気抵抗領域内での推移する極めて安定性に優れた表面電気抵抗特性を有する電子写真用転写材の導電処理方法を完成させた。

【0044】 本発明で導電剤として用いる導電性金属酸化物としては、 $\text{SnO}_2$  (Sb)、 $\text{TiO}_2$  (Sb)、 $\text{ZnO}$  (Al)、 $\text{ZnO}$  (Ga)、 $\text{SnO}_2$  (F)、 $\text{NiO}$  (Li)、 $\text{In}_2\text{O}_3$  (Sn) 等を上げることができる。その中でも、不純物としてアンチモンSbをドーピングした導電性金属酸化物の使用が好ましいが、不純物の含有に伴う導電性の向上に関連して、ヘイズ度が上昇し、アンチモンSbにより青灰色化して酸化物の白色度が低くなるなどの懸念があるので、これを改善又は解決するために、上記の導電性金属酸化物を通常の（導電性のない）金属酸化物（担体）の表面に被覆した複合系の導電剤を使用することが好ましい。

【0045】 例えば、針状ルチル型酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 表面にSbドーブの酸化スズ ( $\text{SnO}_2$  (Sb)) の導電層を被覆した導電性酸化チタン ( $\text{SnO}_2$  (Sb) /  $\text{TiO}_2$ ) が石原産業 (株) からタイプクFT及びETシリーズとして市販されており、チタン酸カリウム ( $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ ) ウィスカー表面に酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ ) ・酸化アンチモン ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) の薄膜層を被覆した導電性チタン酸カリウム ( $\text{SnO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$  /  $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ ) ウィスカーが大塚化学 (株) からデントールWKシリーズとして市販されており、板状の硫酸バリウム ( $\text{BaSO}_4$ ) 表面にSbドーブの酸化スズ ( $\text{SnO}_2$  (Sb)) の導電層を被覆した導電性硫酸バリウム ( $\text{SnO}_2$  (Sb) /  $\text{BaSO}_4$ )、及び、ホウ酸アルミニウム ( $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ) ウィスカー表面にSbドーブの酸化スズ ( $\text{Sn}$

$\text{O}_2$  (Sb)) の導電層を被覆した導電性硫酸バリウム ( $\text{SnO}_2$  (Sb) /  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ) ウィスカーが三井金属鉱業 (株) からパストランシリーズType-IV及びVとして市販されている。これらの単一系でも、複合系でも使用することができるが、表面電気抵抗の変動範囲設定と、後述する分散性、歩留り性、外観特性のひとつである白色度などを考慮して適宜、単一系又は複合系を単独又は混合した形で使用することができる。

【0046】 一般的に、絶縁体に良好な導電性を付与するためには、混入する導電性材料の導電性能を効果的に発現させることが重要であり、絶縁体である用紙に一定の導電性を付与した電子写真用転写材を実現するには、導電剤として導電性金属酸化物をパルプ、澱粉やサイズ剤と共に配合する。効果的にその導電性を導出させるには、抄造された紙層内で粉体同士が効果的に接触して導電パスが形成されるか、導電性金属酸化物を分散・含有する水溶性ポリマー液を用紙表面に塗工した場合（導電処理）では、塗工層内に導電パスが形成される必要がある。導電性金属酸化物同士の接触機会は、配合された粉体の分散状態や配向状態に大きく左右される。最適な導電状態を得るためには粉体同士の凝集がなく、且つ粉体間の接触確率が高いことが要求される。水溶性のポリマーをバインダーとする場合においてもこの条件が要求される。図1は、転写紙中に導電剤を分散させた状態を示した転写紙の断面模式図であり、導電剤が相互に接触して導電パスが形成されていることが分かる。また、図2は、転写紙の表面に導電剤を分散させたポリマー層を塗工した転写紙の断面模式図であり、図1と同様に、導電剤が相互に接触して導電パスが形成されていることが分かる。

【0047】 以上の点から、導電性金属酸化物自体の形状又は導電性金属酸化物を支持する担体の形状が重要になる。この形状が真球状になる程、粒子分散が難しくなり、凝集し易くなる。これら球状の導電剤の接触確率を高めるには絶縁体内の充填率が問題となり、必然的に多量の導電剤を混入させる必要がある。そのため、球状の導電剤を採用するには特殊な分散用の器具・設備も必要になる等の問題も発生する。また、その形状サイズが細かくなればなる程、上記の傾向がより顕著になる。その結果、上記の如き球状の導電剤を採用すると、コストの面でも高価格なものとなり用途が限定される。

【0048】 ところで、電子写真用転写材の導電性は、使用材料の体積%に依存する。使用材料の比重が小さいほど含有させる使用材料の必要重量が少なくて済むことから、比重の小さい材料を選定することが好ましい。比重の大きい材料は沈降・沈殿が速く、分散性に難があるため好ましくない。

【0049】 また、体積固有抵抗率が低く、且つ単位重量当たりの（即ち、少量の添加でも）導電性付与効果の

得られるものが好ましい。これらの条件を満たす導電性金属酸化物として、本発明ではアスペクト比（長軸／短軸）の大きい形状のもので（ミクロ的には面接触となるが）導電剤同士の線接触により上記の導電パスが形成容易な繊維状、針状ルチル型、ウィスカー状（髭状）、鱗片状と呼ばれる結晶構造を有するものが好ましい。いずれも前記の球状タイプと異なり、トータルとして大粒径となることから分散性が良くなり、取扱い操作性も向上し、導電剤同士の接触確率も高くなり導電性付与効果を発現し易いので有利である。

【0050】現在、最も大きいアスペクト比のものとしては数百程度の商品まで市販されているが、アスペクト比に比例して長い形状となるため、長くなりすぎると逆にバインダーに分散し難くなるばかりでなく、分散中に粒子が損傷し易く、折角のアスペクト比を低下させ、導電剤同士の接触確率を低下させることになるので、導電性付与効果を発現させ難くなる。一方、アスペクト比が1に近いものほど、より球状に近くなるため好ましくないことは既に述べたとおりである。そこで、本発明で使用する導電性金属酸化物は、長軸及び短軸が各々1～3200 $\mu\text{m}$ 、0.1～3 $\mu\text{m}\phi$ の範囲にあり、アスペクト比（長軸／短軸）が2～300、好ましくは2～200、より好ましくは2～100の範囲にあるものが望ましい。

【0051】また、絶縁体、例えば用紙に含有される導電性付与材料の形状が同一であれば、該金属酸化物の導電性（導電率）が高いほど必要重量が少なくて済むが、導電性は該金属酸化物にドーパント量に反比例するため、導電性が高いものほど不純物の添加量が多くなり、白色度低下の懸念がある。それ故、表面電気抵抗特性において、目標とする変動範囲をどこに設定するか、そして外観特性のひとつになる白色度などを考慮して適宜選択する必要がある。上記粉体の比抵抗値としては500 $\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、好ましくは300 $\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、さらに好ましくは100 $\Omega\cdot\text{cm}$ 以下にあるものが適している。

【0052】さらに、導電性付与対象となる絶縁性と導電性金属酸化物の形状及び導電性（導電率又は比抵抗値）により導電性付与対象に対する含有量が一定以上に達した時点から導電効果は発現するため、電子写真用転写材は、上記導電性金属酸化物を導電剤として、対バインダー（パルプ又は水溶性ポリマー）重量比で20%重量以下、好ましくは15%重量以下、さらに好ましくは10%重量以下で含有させることが望ましい。

【0053】上記のように、導電性金属酸化物はいずれも比重が高い（3～5が中心）ために、沈降・沈殿が速く、沈殿粒子の凝集性も高いのが一般的である。このため、導電剤粒子を十分に解きほぐし、沈降・沈殿を抑制し、バインダー内の均一分散を高めるために、必要に応じて、分散剤が用いられる。金属酸化物などの導電剤に50

好適な分散剤としては、顔料の凝集を防止し、均一分散性に優れていることが望まれ、特殊な分散用装置を必要とせず、取扱いが容易なものが良い。また、特殊な溶媒を必要とせず、水溶性で生分解性を有することが望ましい。一方、本発明では、電子伝導性材料を効果的に活用することを目的としており、導電効果導出を抑制したり、除外する作用を有する分散剤、例えば、イオン伝導性の高い界面活性剤などは好ましくない。

【0054】本発明者は、導電剤の分散に適した分散剤を鋭意検討した結果、①ポリカルボン酸系のマグネシウム塩、アンモニウム塩及びナトリウム塩で構成される高分子型陰イオン性分散剤、②ポリオキシエチレン構造を有するポリエチレングリコール系の非イオン性界面活性剤（HLB (Hydrophile Lipophile Balance) = 11～14）、③非イオン性フッ素系界面活性剤が、本発明に適した分散剤であることを見出した。その中でも、ポリカルボン酸系マグネシウム塩、ポリカルボン酸系アンモニウム塩、及び、ポリオキシエチレン構造を有する（ポリエチレングリコール系）非イオン性界面活性剤（HLB = 11～14）が特に適している。

【0055】上記分散剤のポリエチレングリコール系の非イオン性界面活性剤としては、アルキルアリルエーテル型の、オクチルフェノールエーテル組成やノニルフェノールエーテル組成のもの、アルキルエステル型の、モノウラレート、モノステアート、モノオレエートなど、ソルビタン誘導体（エステル型／複合型）のソルビタン・モノウラレート、ソルビタン・モノパルミテート、ソルビタン・モノステアート、ソルビタン・モノオレエート、及び、それらのジエステル組成のものなど、アルキルアミン型ではドデシルアミン、アルキル（ヤシ）アミン、オクタデシルアミン、アルキル（牛脂）アミン、アルキル（牛脂）プロピレン・ジアミン組成のものなどで、HLBが11～14の範囲の使用が特に好ましい。この分散剤の添加量は、前記導電性金属酸化物に対し、重量比で、ノニオン系では10%以下が好ましく、5%以下がより好ましい。また、ポリカルボン酸系では、1%以下が好ましく、0.1～0.5wt%（固形分）の範囲がより好ましい。

【0056】本発明の導電処理方法で使用する水溶性ポリマーとしては、馬鈴薯澱粉、タピオカ、コーンスターチ等の澱粉質、寒天（ガラクトン）、アルギン酸ソーダ、ふのり等の海藻類、グルコマンナン（コンニャクイモ）、ゼラチン、カゼイン、コラーゲン等のタンパク質などの天然高分子、MC、EC、MEC、CMC等のセルロース系、可溶性デンプン、カルボキシメチルデンプン等のデンプン系などの半合成高分子及びポリビニルアルコール、ポリエチレンオキッド等の合成高分子などを使用することができる。

【0057】

【実施例】以下、本発明について実施例を挙げて具体的に

に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。以下に記載する「部、%」は、すべて重量によるものであり、以下の重量値は全て固形分又は有効成分を表す。

【0058】〔導電性処理液の調製〕導電性金属酸化物の粉体添加の前処理として、純水90部に対し、導電剤10部及び分散剤（添加量は後述）を浅田鉄工（株）製ペイントシェーカーに30分間かけてサスペンションを調製した。そして、抄紙の実施段階で本調整液を他の添加剤と共にパルプ液内に添加した。

【0059】〔実施例1〕繊維長が5.15 $\mu$ m、繊維径が0.27 $\mu$ mで、アスペクト比が19.1の針状ルチル型酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）で、比表面積が5~10 $\text{m}^2/\text{g}$ 、比抵抗値が20~50 $\Omega\cdot\text{cm}$ 、真比重が4.8 $\text{g}/\text{cc}$ 及びL値（粉体の外観（色差）を示し、大きいほど白色性が良い。理想は100であるが、 $L\geq 80$ が望ましい。）が85.4なる特性値を有する粉体の表面に対し、アンチモン（Sb）をドーピングした酸化スズ $\text{SnO}_2$ （Sb）の導電層が形成された導電性金属酸化物（石原産業（株）製、タイペークFT3000）10部を導電剤として用い、ポリカルボン酸ナトリウム塩の分散剤（日本ゼオン（株）製、Quinflow 750）0.02部（対粉体重量比で0.2%wt）を添加して浅田鉄工（株）製ペイントシェーカーに30分間かけてサスペンションを調製した。次いで、抄紙工程において、叩解度が450mlであるLBKPパルプ100部に対して、カチオン化澱粉（王子インターナショナル（株）製、Cato 15）1.6部、ASAサイズ剤（王子インターナショナル（株）製、Fibran 81）0.8部を添加し、前記分散調整物を添加し、オリエンテッドシートフォーマー（熊谷理機（株）製）で抄紙し、坪量75 $\text{g}/\text{m}^2$ の転写紙を得た。

【0060】〔実施例2〕実施例1において、Sbドーブの $\text{SnO}_2$ 導電層を有する針状ルチル型導電性酸化チタン $\text{SnO}_2$ （Sb）/ $\text{TiO}_2$ の導電性金属酸化物（石原産業（株）製、商品名タイペークFT3000）の代わりに、針状単結晶型のチタン酸カリウム（ $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{nTiO}_2$ ）ウィスカー表面に酸化スズ（ $\text{SnO}_2$ ）・酸化アンチモン（ $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ）の導電層を形成した導電性チタン酸カリウム（ $\text{SnO}_2\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{O}\cdot\text{nTiO}_2$ ）ウィスカーで、繊維長が15~20 $\mu$ m、繊維径が0.4~0.7 $\mu$ mの範囲にあり、21.4~50.0の範囲の高アスペクト比を有し、ウィスカの比抵抗値が7.7 $\Omega\cdot\text{cm}$ 、真比重が4.5 $\text{g}/\text{cc}$ 及びL値が80.2なる特性値を有する導電性金属酸化物（大塚化学（株）製、デントールWK300）10部を使用した以外は、実施例1と全く同じ条件で坪量75 $\text{g}/\text{m}^2$ の転写紙を得た。

【0061】〔実施例3〕実施例1において、Sbドーブの $\text{SnO}_2$ 導電層を有する針状ルチル型導電性酸化チ

タン $\text{SnO}_2$ （Sb）/ $\text{TiO}_2$ （石原産業（株）製、商品名タイペークFT3000）の代わりに、板状硫酸バリウム（ $\text{BaSO}_4$ ）表面にSbをドーブした酸化スズ（ $\text{SnO}_2$ （Sb））の導電層を形成した導電性硫酸バリウム（ $\text{SnO}_2$ （Sb）/ $\text{BaSO}_4$ ）の粉体で、繊維長が7 $\mu$ m、繊維径が2 $\mu$ mで、アスペクト比が3.5を有し、比表面積が11.4 $\text{m}^2/\text{g}$ 、比抵抗値が28 $\Omega\cdot\text{cm}$ 、真比重が4.6 $\text{g}/\text{cc}$ 及びL値が84.5なる特性値を有する導電性金属酸化物（三井金属鉱業（株）製、パストランType IV（4610））10部を使用した以外は、実施例1と全く同じ条件で坪量75 $\text{g}/\text{m}^2$ の転写紙を得た。

【0062】〔実施例4〕導電剤として、針状ルチル型酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）表面にアンチモン（Sb）ドーブ導電性酸化スズ $\text{SnO}_2$ （Sb）導電層を形成した $\text{SnO}_2$ （Sb）/ $\text{TiO}_2$ 組成で、比表面積が10~15 $\text{m}^2/\text{g}$ で、繊維径が0.21 $\mu$ mで繊維長が2.86 $\mu$ mからなり、アスペクト比が13.6となる形状を有し、比抵抗値が30~50 $\Omega\cdot\text{cm}$ 、真比重が4.8 $\text{g}/\text{cc}$ 及びL値が79.9なる特性値を有する導電性金属酸化物（石原産業（株）製、タイペークFT2000W）を10部使用し、分散剤として、エチレンオキサイドの60モル付加体であるモノオレイン酸ポリエチレングリコール600を主成分したポリオキシエチレン系非イオン性界面活性剤（三洋化成工業（株）製、イオネットMO-600/HLB=13.7）を4.5部（対粉体重量比で4.5wt%）使用して分散調整物を得た。

【0063】次いで、叩解度が450mlであるLBKPパルプ100部に対して、前記分散調整物と、カチオン化澱粉（王子インターナショナル（株）製、Cato 15）を1.6部、ASAサイズ剤（王子インターナショナル（株）製、Fibran 81）を0.8部を添加して紙料を作製した。この紙料をオリエンテッドシートフォーマー（熊谷理機工業（株）製）で抄紙し、坪量75 $\text{g}/\text{m}^2$ の転写紙を得た。

【0064】〔実施例5〕実施例4において、針状ルチル型導電性酸化チタン $\text{SnO}_2$ （Sb）/ $\text{TiO}_2$ （石原産業（株）製、商品名タイペークFT2000W）導電剤の代わりに、針状単結晶型のチタン酸カリウム（ $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{nTiO}_2$ ）ウィスカー表面に導電性酸化スズ（ $\text{SnO}_2$ ）/酸化アンチモン（ $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ）の導電層を形成した導電性チタン酸カリウム（ $\text{SnO}_2\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{O}\cdot\text{nTiO}_2$ ）で、比表面積10~15 $\text{m}^2/\text{g}$ 、繊維長が15~20 $\mu$ m、繊維径が0.4~0.7 $\mu$ mの範囲にあり、アスペクト比が21.4~50.0の範囲にあり、比抵抗値が7.7 $\Omega\cdot\text{cm}$ 、真比重が4.5 $\text{g}/\text{cc}$ 及びL値が80.2なる特性値を有する導電性金属酸化物（大塚化学（株）製、デントールWK300）10部を導電剤として使用した以外は、実

実施例4と全く同じ条件で坪量75 g/m<sup>2</sup>の転写紙を得た。

【0065】〔実施例6〕実施例4において、針状ルチル型導電性酸化チタンSnO<sub>2</sub> (Sb)/TiO<sub>2</sub> (石原産業(株)製、商品名タイベークFT2000W)導電剤の代わりに、ホウ酸アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・nB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ウィスカー表面に導電性酸化スズ(SnO<sub>2</sub> (Sb))の導電層が形成された導電性ホウ酸アルミニウム(SnO<sub>2</sub> (Sb)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・nB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)で、比表面積11~18 m<sup>2</sup>/g、繊維長が20 μm、10繊維径が1 μmの範囲にあり、アスペクト比が20の粉体の比抵抗値が54~57 Ω・cm、真比重が3.4 g/cc及びL値が82.2なる特性値を有する導電性金属酸化物(三井金属鉱業(株)製、パストランType V(5110Y))10部を導電剤として使用した以外は、実施例4と全く同じ条件で坪量75 g/m<sup>2</sup>の転写紙を得た。

【0066】〔実施例7〕叩解度が450 mlであるLBKPパルプ100部に対して、針状ルチル型酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)にアンチモン(Sb)がドーピングされた導電性酸化スズ(SnO<sub>2</sub> (Sb))の導電層が被覆されたSnO<sub>2</sub> (Sb)/TiO<sub>2</sub>なる組織構造の粉体で、比表面積5~10 m<sup>2</sup>/gに対して0.27 μmの短軸と5.15 μmの長軸からなり、アスペクト比が19.1となる粒子形状で、粉体の比抵抗値が20~50 Ω・cm、真比重が4.8 g/cc及びL値が85.4なる特性値を有する導電性金属酸化物の粉体(石原産業(株)製、商品名タイベークFT3000)を10部、カチオン化澱粉(王子インターナショナル(株)製、商品名Catio15)を1.6部、ASAサイズ剤(王子インターナショナル(株)製、商品名Fibran81)を0.8部、ポリカルボン酸系マグネシウム塩分散剤(日本ゼオン(株)製、商品名Quinflow560)を0.02部(対粉体重量比0.2 wt%)を添加して紙料を作製した。この紙料を用いて、オリエンテッドシートフォーマー(熊谷理機工業(株))にて抄紙し、坪量75 g/m<sup>2</sup>の転写紙を得た。

【0067】〔実施例8〕実施例1において、ポリカルボン酸系マグネシウム塩分散剤(日本ゼオン(株)製、商品名Quinflow560)の代わりに、ポリカルボン酸系アンモニウム塩分散剤(日本ゼオン(株)製、商品名Quinflow543)を0.75部使用した以外、実施例1と全く同じ条件で坪量75 g/m<sup>2</sup>の転写紙を得た。

【0068】〔実施例9〕実施例1において、ポリカルボン酸系マグネシウム塩分散剤(日本ゼオン(株)製、商品名Quinflow560)の代わりに、ポリカルボン酸系ナトリウム塩分散剤(東亜合成化学工業(株)製、商品名アロンT-40)を0.75部使用した以外、実施例1と全く同じ条件で坪量75 g/m<sup>2</sup>の転写

紙を得た。

【0069】〔比較例1〕実施例1において、針状ルチル型導電性酸化チタンSnO<sub>2</sub> (Sb)/TiO<sub>2</sub>の粉体(商品名タイベークFT3000、石原産業(株)製)導電剤及び顔料分散剤を除き、塩化ナトリウムNaClを0.5部添加した以外は、実施例1と全く同じ条件で、坪量75 g/m<sup>2</sup>の転写紙を得た。

【0070】〔比較例2〕比較例1使用した塩化ナトリウムNaClを除いた以外は、比較例1と全く同じ条件で、坪量75 g/m<sup>2</sup>の転写紙を得た。

【0071】〔比較例3〕実施例4で使用した針状ルチル型導電性酸化チタンSnO<sub>2</sub> (Sb)/TiO<sub>2</sub>の粉体(石原産業(株)製、商品名タイベークFT3000)の代わりに、球状ルチル型の導電性酸化チタンSnO<sub>2</sub> (Sb)/TiO<sub>2</sub>の粉体で、比表面積6~8 m<sup>2</sup>/g、平均粒径0.2~0.3 μmの真球状(アスペクト比≒1)をなし、粉体の比抵抗値が10~30 Ω・cm、真比重が4.5 g/cc及びL値が88~90なる特性値を有する導電性金属酸化物の粉体(石原産業(株)製、タイベークET600W)を10部使用した以外は、実施例4と全く同じ条件で坪量75 g/m<sup>2</sup>の転写紙を得た。

【0072】〔比較例4〕実施例4で使用した針状ルチル型導電性酸化チタンSnO<sub>2</sub> (Sb)/TiO<sub>2</sub>の粉体(石原産業(株)製、商品名タイベークFT3000)の代わりに、アナターゼ型超微粒子の導電性酸化チタンSnO<sub>2</sub> (Sb)/TiO<sub>2</sub>の粉体で、比表面積46.1 m<sup>2</sup>/g、平均粒径0.29 μmの真球状に近い(アスペクト比≒1)をなし、粉体の比抵抗値が39.5 Ω・cm及びL値が76.3なる特性値を有する導電性金属酸化物の粉体(チタン工業(株)製、EC300)を10部使用した以外は、実施例4と全く同じ条件で坪量75 g/m<sup>2</sup>の転写紙を得た。

【0073】〔比較例5〕実施例1において、ポリカルボン酸系マグネシウム塩分散剤(日本ゼオン(株)製、商品名Quinflow560)の代わりに、ポリアクリル酸ナトリウム(東亜合成化学工業(株)製、商品名アロンA-20L)を2部使用した以外、実施例1と全く同じ条件で坪量75 g/m<sup>2</sup>の転写紙を得た。

【0074】〔比較例6〕実施例1において、ポリカルボン酸系マグネシウム塩分散剤(日本ゼオン(株)製、商品名Quinflow560)の代わりに、ヘキサメタリン酸ナトリウム塩(サンノブコ(株)製、商品名ハイドロバート884)を0.6部使用した以外、実施例1と全く同じ条件で坪量75 g/m<sup>2</sup>の転写紙を得た。

【0075】〔評価方法〕上記の実施例1~6、比較例1~4で得た転写紙を測定用試料として10 cm×10 cm角に裁断し、10℃、20%RH、20℃、65%RH及び30℃、90%RHの環境条件下で12時間調

湿したものを評価した。各環境条件下での抵抗値測定はアドバンテスト社（製）高絶縁抵抗計TR8340を使用し、JIS-K-6911に準じて実施した。また、白色度及び不透明度は東洋精機（株）製デジタルハン

ター比色計を使用し、JIS-P-8123、及びJIS-P-8138に準じて測定した。

【0076】

【表1】

評価項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
30°C90%RH	$1.0 \times 10^9$	$1.0 \times 10^9$	$1.0 \times 10^9$	$1.0 \times 10^9$	$1.0 \times 10^9$
25°C65%RH	$8.0 \times 10^{10}$	$6.5 \times 10^{10}$	$4.0 \times 10^{10}$	$4.0 \times 10^{10}$	$4.0 \times 10^{11}$
10°C20%RH	$7.5 \times 10^{10}$	$7.0 \times 10^{10}$	$9.0 \times 10^{11}$	$6.0 \times 10^{10}$	$6.0 \times 10^{11}$
白色度	81	76	76	80	77
不透明度	93	96	92	93	95

【0077】

【表2】

評価項目	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
30°C90%RH	$1.0 \times 10^9$	$1.0 \times 10^9$	$1.0 \times 10^9$	$1.0 \times 10^9$
25°C65%RH	$3.0 \times 10^{11}$	$5.0 \times 10^{10}$	$7.0 \times 10^{10}$	$2.0 \times 10^{11}$
10°C20%RH	$1.0 \times 10^{12}$	$3.0 \times 10^{10}$	$4.0 \times 10^{11}$	$8.0 \times 10^{11}$
白色度	78	83	82	82
不透明度	93	93	93	92

【0078】

【表3】

評価項目	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
30°C90%RH	$1.5 \times 10^7$	$8.5 \times 10^8$	$7.0 \times 10^7$	$4.0 \times 10^8$	$2.5 \times 10^8$	$4.0 \times 10^8$
25°C65%RH	$4.0 \times 10^9$	$2.0 \times 10^{11}$	$5.0 \times 10^{11}$	$1.5 \times 10^{11}$	$4.0 \times 10^9$	$2.0 \times 10^{11}$
10°C20%RH	$2.0 \times 10^{11}$	$3.5 \times 10^{10}$	$2.0 \times 10^{10}$	$3.0 \times 10^{12}$	$2.0 \times 10^{11}$	$1.6 \times 10^{12}$
白色度	81	83	80	73	81	83
不透明度	82	82	88	85	92	91

【0079】表1及び2から明らかなように、高アスペクト比（2～50）の粒子形状の導電性金属酸化物粉体を導電剤として、パルプ液に含有させて抄紙することにより、低温低湿から高温高湿までの環境変動にかかわらず、電子写真用転写紙に要求される好適な表面電気抵抗領域で推移可能とする導電処理方法を提供でき、結果として、トナー転写性に優れ、高鮮明なトナー画像を得ることができ、重送・紙詰まりやミスフィード等の少ない40用紙走行安定性、かつ、トナー像の転写・定着後、用紙に残留する帯電電荷による静電気吸着する等のトラブル防止と、今後ますます高速で高画質が要求される静電複写機用転写紙にも充分対応可能な導電処理方法を提供することができるようになった。

【0080】また、本発明は、導電性金属酸化物による導電処理でありながら、従来紙に比べて白色度でも同等以上の性能を維持し、かつ不透明度においても大幅に改善することができ、両面コピー適正においても好適な特性を付与することができた。なお、実施例では、電子写50

真用転写紙について説明してきたが、これに限定されることがなく、被転写フィルム、合成紙など、他の転写材についても同様に適用することができる。

【0081】

【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用することにより、低温低湿（10°C/20%RH）から高温高湿（30°C/90%RH）までの広範囲な環境下で、電子写真用転写材に必要な表面電気抵抗値の変動を、電子写真用転写材に要求される抵抗領域内に設定することができ、その結果、優れたトナー転写性、重送・紙詰まりやミスフィード等の少ない用紙走行性、良好な静電気除去性を備えた電子写真用転写材の導電処理を可能とし、かつ、白色度、不透明度等の用紙特性にも優れ、電子写真用複写機を使用して高速で高鮮明なトナー画像の形成を可能にした。

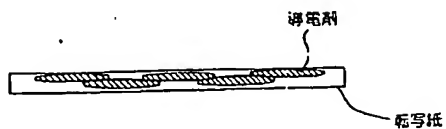
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の導電処理方法により、導電剤を含有させた転写紙の断面模式図である。

【図 2】 本発明の導電処理方法により、導電剤を分散し

たポリマー層を塗工した転写紙の断面模式図である。

【図 1】



【図 2】

